

51

Int. Cl.:

D 21 h, 3/56

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 55 f, 11/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 309 334

Aktenzeichen: P 23 09 334.7

Anmeldetag: 24. Februar 1973

Offenlegungstag: 29. August 1974

Ausstellungspriorität: —

53

Unionspriorität

54

Datum: —

55

Land: —

51

Aktenzeichen: —

56

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Melaminharzfolien

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Cassella Farbwerke Mainkur AG, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. §16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Schnee, Karl, Dr., 6451 Dörnigheim; Tichy, Dieter; Michel, Jost, Dr.; Gruber, Günter, Dr.; 6000 Frankfurt

DT 2 309 334

CASELLA FARBWERKE MAINKUR
AKTIENGESELLSCHAFT
6500 FRANKFURT (MAIN)-FECHENHEIM

Ref. 2970
Frankfurt (Main)-Fechenheim,
den 19. Februar 1973
Dr.Eu/Pz

Verfahren zur Herstellung von Melaminharzfolien

In der Möbelindustrie werden Melaminharzfolien zum Beschichten von Holzspan-, Hartfaser-, Sperrholzplatten und anderer Holzwerkstoffen verwendet.

Die Melaminharzfolien werden dadurch hergestellt, daß eine Papierbahn, eine Cellulosevlies- oder Gewebbahn mit einer wäßrigen Lösung eines Melaminharzes imprägniert und anschließend getrocknet wird. Die so hergestellten Melaminharzfolien werden unter Verwendung eines Verleimungsmaterials und unter Hitze- und Druckeinwirkung auf die Holzwerkstoffe aufgepreßt.

Als Verleimungsmaterial werden gewöhnlich mit Cellulosemehl gefüllte Harnstoffharze, Melaminharze und/oder Verschnitte derselben sowie sogenannte Kaltleime auf Polyvinylacetat-Dispersionsbasis verwendet.

Die Melaminharzfolien können aber auch mit einem Leimaufstrich auf Basis Harnstoffharz, Melaminharz und Polyvinylacetat-Dispersion oder Mischungen der einzelnen Rohstoffe versehen werden und können dann als sogenannte Selbstklebefolien verarbeitet werden.

Die mit den Melaminharzfolien kaschierten Holzwerkstoffe er-

halten einen Lackauftrag mit Polyester-, Nitro- oder säurehärtenden Lacken.

Die mit den bisherigen verwendeten Melaminharzen hergestellten Melaminharzfolien waren für manche Verwendungszwecke nicht ausreichend elastisch und wasserfest. Es war zwar bekannt, daß die Elastizität und damit der Biegeradius verbessert werden können, wenn dem Melaminharz gewisse Modifizierungsmittel, wie z. B. Glykole, zugesetzt werden. Mit der dadurch bewirkten Elastizitätsverbesserung ist jedoch eine Verschlechterung der Wasserfestigkeit verbunden, so daß die Melaminharzfolien für manche Anwendungszwecke, z. B. Umleimer für Küchentische, in ihren Eigenschaften nicht befriedigten.

Nach der vorliegenden Erfindung können Melaminharzfolien mit guter Elastizität bei gleichzeitiger günstiger Wasserfestigkeit und Lackhaftung hergestellt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Melaminharzfolien durch Imprägnieren von Papier, Cellulosevlies oder -gewebe mit einer Melaminharzlösung und anschließendem Trocknen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Harz monomerer Dimethylolmelaminmono- und/oder -dimethyläther und/oder Trimethylolmelaminmono- und/oder di- und/oder -trimethyläther verwendet wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise 80

bis 350 g/m^2 schwere Papiere, Cellulosevliese und -gewebe eingesetzt werden, die wie üblich, zweckmäßigerweise in Bahnen verarbeitet werden.

Das Papier, das Cellulosevlies oder -gewebe, wird mit einer Lösung des monomeren Dimethylolmelaminmonomethyläthers, Dimethylolmelamindimethyläthers, Trimethylolmelaminmonomethyläthers, Trimethylolmelamindimethyläthers oder Trimethylolmelamintrimethyläthers oder einem Gemisch dieser Äther imprägniert.

Die vorgenannten Äther oder ein Gemisch dieser Äther können in Wasser oder in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst zur Anwendung kommen. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol, niedere Ketone wie z. B. Aceton oder Methyläthylketon, Säureamide wie z. B. Dimethylformamid, insbesondere jedoch niedere Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z. B. Methanol, Isopropanol oder Isobutanol. Auch Gemische verschiedener Lösungsmittel, z. B. Wasser-Alkohol-Gemische, können verwendet werden.

Die Imprägnierung des Papiers, des Cellulosevlieses oder -gewebes mit Lösungen der Äther, in organischen Lösungsmitteln oder in Gemischen von Wasser und wassermischbaren organischen Lösungsmitteln ist zumeist besonders vorteilhaft, da*

*solche Lösungen

tief in das zu imprägnierende Material eindringen. Lösungen der Äther in den genannten Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder deren Mischungen mit Wasser verhalten sich hierbei besonders günstig.

Die Imprägnierung erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Tauchen, Aufsprühen, Aufstreichen, Aufwalzen. Anschließend wird getrocknet, zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 130 bis 180°C auf einen Restfeuchtegehalt von 1 bis 2 Gew.%. Die Imprägnierung wird so vorgenommen, daß 20 bis 45 Gew.% vorzugsweise 35 bis 40 Gew.% Harz, bezogen auf das Folienendgewicht aufgebracht werden.

Es ist zur Aushärtung zweckmäßig, der Harzlösung 0,1 bis 5 Gew.% (bezogen auf Festharz) einer sauer reagierenden Verbindung, wie z. B. alkoholische Salzsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Ammonchlorid zuzusetzen. Zur weiteren Verbesserung der Wasserfestigkeit kann der Harzlösung 1 bis 5 Gew.% (bezogen auf Festharz) o- und/oder p-Toluolsulfonamid zugesetzt werden. Zur Erzielung eines hohen Glanzes der fertig aufkaschierten Melaminharzfolie kann der Harzlösung eine Polyvinylacetat-Dispersion zugesetzt werden.

Die benötigten Äther des Dimethylol- bzw. Trimethylolmelamins können durch Verätherung von Dimethylolmelamin bzw. Trimethylolmelamin mit Methanol hergestellt werden. Bei der Verätherung wird ein saurer Katalysator, beispielsweise

Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffgas zugesetzt. Arbeitet man bei der Verätherung wasserfrei, dann erhält man aus Dimethylolmelamin den Dimethylolmelamindimethyläther und aus Trimethylolmelamin den Trimethylolmelamintrimethyläther. Führt man die Verätherung unter Zusatz von Wasser durch, dann erhält man je nach der Menge des zugesetzten Wassers die entsprechenden Mono- bzw. Diäther. Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren unwesentlich, daß die verwendeten Äther, z. B. der Trimethylolmelamindimethyläther, bei dieser Art der Verätherung wahrscheinlich nicht als einheitliche Substanzen, sondern als ein Gemisch verschiedener Äther anfallen. Die so hergestellten Mono- und Dimethyläther des Tri- bzw. Dimethylolmelamins bzw. der Trimethylolmelamintrimethyläther sind wasserlösliche monomere Substanzen. Einzelheiten zu der Herstellung der Äther sind in den Beispielen enthalten, welche die Erfindung im einzelnen näher erläutern. Die Temperaturangaben erfolgen in °Celsius, Prozente sind in Gewichtsprozenten und Teile sind in Gewichtsteilen angegeben.

Beispiel 1

In 60 kg Wasser werden

40 kg Trimethylolmelamintrimethyläther

2 kg 15%ige alkoholische Salzsäure

eingetragen.

In dieser Lösung wird ein ca. 120 g/m^2 schweres aus Cellulose hergestelltes Dekorpapier imprägniert und bei einer Temperatur von 170°C auf einen Harzanteil von 35 - 38 %, bezogen auf Papierendgewicht, und einen Restfeuchtegehalt von 2 % imprägniert und getrocknet. Die so hergestellte Melaminharzfolie kann unter Verwendung von Naßleim, bestehend aus

100 Tln. Harnstoffharz (handelsübliches Kaurit 390)

20 Tln. Cellulosemehl

1 - 2 Tln. Ammoniumchlorid,

auf eine Holzspanplatte aufgepreßt werden. Der Naßleimaufstrich betrug 120 g/m^2 . Verpreßt wurde bei einer Temperatur von 160°C , einem Preßdruck von 6 kp/cm^2 und einer Standzeit von 120 Sek. Nach dem Heißentformen und Abkühlen des Werkstoffes an der Luft erfolgte die Lackierung mit einem handelsüblichen Polyesterlack.

Die Bestimmung des Restfeuchtegehaltes erfolgte durch Differenzwägungen nach einem 5 Minuten langen Trocknen bei 160°C .

Der Trimethylolmelamintrimethyläther kann folgendermaßen hergestellt werden:

Ein Gemisch von 100 Gewichtsteilen Trimethylolmelamin und 200 Gewichtsteilen trockenem Methanol wird auf eine Temperatur von $+5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Unter Rühren wird dann bei dieser Temperatur getrocknetes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei das Trimethylolmelamin klar in Lö-

sung geht. Das Reaktionsgemisch wird dann vorsichtig mit Natriummethylat bis zu einem pH-Wert von 8 bis 9 versetzt, wobei die Temperatur nicht über 20°C steigen soll. Ausgefallenes Natriumchlorid wird abfiltriert und die Lösung bei Temperaturen unter 20°C eingeeengt. Weiteres zunächst noch ausfallendes Natriumchlorid wird ebenfalls abgetrennt. Die Eindampfung wird solange fortgesetzt, bis ein dicker Sirup zurückbleibt. Beim Stehenlassen kristallisiert der Trimethylolmelamintrimethyläther in weißen Kristallen aus.

Beispiel 2

In 65 kg Wasser wurden

35 kg Dimethylolmelamindimethyläther und
0,35 kg p-Toluolsulfosäure eingetragen.

In dieser Lösung wurde ein 80 g/m² schweres Dekorpapier auf einen Harzanteil von 35 % imprägniert und bei 180°C auf einen Restfeuchtegehalt von 1 % getrocknet.

In einem zweiten Auftragswerk erhielt diese Melaminharzfolie einen Leimaufstrich, bestehend aus

70 Teilen Melaminharz (handelsübliches Madurit 523⁺ N fl.
in 55%iger wässriger Lösung)

30 Teilen Polyvinylacetat-Dispersion (Mowilith DHL)

0,1 Teil Ammoniumchlorid.

Der Rückseitenleimauftrag betrug ca. 40 g/m² (Festharz). Der Gesamt-Restfeuchtegehalt der Folie betrug nach der abermaligen

gen Trocknung ca. 2,5 %. Diese Folie wurde bei 140°C und einem Druck von 8 kp/cm² und einer Preßzeit von 3 Minuten auf eine Holzspanplatte aufgepreßt. Die weitere Verarbeitung erfolgte gemäß Beispiel 1.

Der Dimethylolmelamindimethyläther kann gemäß der in Beispiel 1 angegebenen Herstellungsvorschrift für Trimethylolmelamintrimethyläther hergestellt werden, wenn anstelle von Trimethylolmelamin Dimethylolmelamin eingesetzt wird.

Beispiel 3

In 25 kg Wasser und

35 kg Isopropylalkohol wurden

40 kg Trimethylolmelamintrimethyläther

2,5 kg 15%ige alkoholische Salzsäure nacheinander eingetragen.

In dieser Lösung wurde eine ca. 250 g/m² schwere Cellulose-trägerbahn auf einen Harzanteil von 25 % imprägniert und bei 130°C auf einen Restfeuchtegehalt von weniger als 1 % getrocknet.

Die Melaminharzfolie erhielt anschließend einen Lackaufstrich eines säurehärtenden handelsüblichen Lackes, ca. 30 g/m², und wurde als Kantenumkleimer unter Verwendung eines handelsüblichen Schmelzklebers auf eine Spanplattenkante aufgeleimt.

409835/0542

BAD ORIGINAL

Beispiel 4

In 60 kg Isobutanol wurden

40 kg Dimethylolmelaminmonomethyläther,

800 g p-Toluolsulfosäure

eingetragen.

In dieser Lösung wurde ein ca. 50 g/m^2 schweres Natronkraftpapier auf einen Harzanteil von 35 - 38 % imprägniert und auf einen Restfeuchtegehalt von 2,5 % getrocknet. Diese Melaminharzfolie wurde anschließend unter Verwendung eines NaBleimes gemäß Beispiel 1 auf eine Holzfaserplatte aufgepreßt. Preßdruck 30 kp/cm^2 , Preßtemperatur 140°C , Preßzeit 90 Sekunden. Nach dem Abkühlen erhielt der hergestellte beschichtete Werkstoff einen Lackaufstrich eines pigmentierten Polyesterlackes.

Der benötigte Dimethylolmonomethyläther kann gemäß der in Beispiel 1 angegebenen Herstellungsvorschrift für Trimethylolmelamintrimethyläther hergestellt werden, wenn anstelle von Trimethylolmelamin Dimethylolmelamin eingesetzt und das Methanol zu 30 % mit Wasser verdünnt wird.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Melaminharzfolien durch Imprägnieren von Papier, Cellulosevlies oder -gewebe mit einer Melaminharzlösung und anschließendem Trocknen, dadurch gekennzeichnet, daß als Harz monomeres Dimethylolmelaminmono- und/oder -dimethyläther und/oder Trimethylolmelaminmono- und/oder di- und/oder trimethyläther verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung des Harzes in einem Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen verwendet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung des Harzes in einem wäßrigen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen verwendet wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Imprägnierung 20 bis 45 Gew.% Harz, bezogen auf das Endgewicht der trockenen Folie, aufgebracht werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Imprägnierung 35 bis 40 Gew.% Harz, bezogen auf das Endgewicht der trockenen Folie, aufgebracht werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Harzlösung 0,1 bis 5 Gew.% (bezogen auf Festharz) sauer reagierenden Verbindung zugesetzt wird.

409835/0542

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Harzlösung alkoholische Salzsäure, p-Toluolsulfosäure oder Ammonchlorid zugesetzt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Harzlösung 1 bis 5 Gew.% (bezogen auf Festharz) o- und/oder p-Toluolsulfonamid zugesetzt wird.